



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 28 JUL 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03014405.9

BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03014405.9  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 27.06.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

OMG AG & Co. KG  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau  
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zur Herstellung einer katalysatorbeschützten Polymerelektrolyt-Membran

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01M/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

**Verfahren zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten  
Polymerelektrolyt-Membran**

EPO - Munich  
55  
27. Juni 2003

**Beschreibung**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten Polymerelektrolyt-Membran (engl. „catalyst coated membrane“, „CCM“) für elektrochemische Vorrichtungen, wie beispielsweise Brennstoffzellen, elektrochemische Sensoren oder Elektrolyseure. Weiterhin umfaßt die Erfindung die Verwendung dieser katalysatorbeschichteten Membran zur Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten
- 10 („MEEs“) und Brennstoffzellenstacks.

- Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff, Methanol oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet
- 15 sich durch eine große Schadstofffreiheit und einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen zunehmend Bedeutung für alternative Antriebskonzepte, Hausenergieversorgungsanlagen sowie portable Anwendungen.

- Die Membranbrennstoffzellen, beispielsweise die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl.: „polymer electrolyte membrane fuel cell“, „PEMFC“) und die Direkt-Methanol-
- 20 Brennstoffzelle (engl. „direct methanol fuel cell“, „DMFC“) eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Betriebstemperatur, ihrer kompakten Bauweise und ihrer Leistungsdichte für viele mobile und stationäre Einsatzbereiche.

- PEM-Brennstoffzellen sind in einer stapelweisen Anordnung („Stack“) aus vielen Brennstoffzelleneinheiten aufgebaut. Diese sind zur Erhöhung der Betriebsspannung
- 25 elektrisch in Reihe geschaltet.

- Das Kernstück einer PEM-Brennstoffzelle ist die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit („MEE“). Die MEE besteht aus der protonenleitenden Membran (Polymer-elektrolyt- oder Ionomermembran), den beiden Gasverteilersubstraten (engl. „gas diffusion layers“, „GDLs“) an den Membranseiten und den zwischen Membran und
- 30 Gasverteilersubstraten liegenden Elektrodenschichten. Eine der Elektrodenschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Elektrodenschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet.

Die Polymerelektrolyt-Membran besteht aus protonenleitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion<sup>®</sup> von  
5 DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone bzw. Polybenzimidazole einsetzbar. Geeignete Ionomermaterialien sind von O. Savadogo in "Journal of New Materials for Electrochemical Systems" I, 47-66 (1998) beschrieben. Für die Verwendung in Brennstoffzellen benötigen diese Membranen  
10 im allgemeinen eine Dicke zwischen 10 und 200  $\mu\text{m}$ .

Die Elektroden-schichten für Anode und Kathode enthalten ein protonenleitendes Polymer und Elektrokatalysatoren, welche die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Perioden-  
15 systems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl verwendet man sogenannte Trägerkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials, beispielsweise Ruß, aufgebracht wurden.

Die Gasverteilersubstrate (GDLs) bestehen gewöhnlich aus Kohlefaserpapier oder  
20 Kohlefasergewebe und ermöglichen einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Reaktionsschichten sowie eine gute Ableitung des Zellenstroms und des sich bildenden Wassers.

Die vorliegende Erfindung befasst sich mit der Herstellung von dreilagigen, katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) durch direkte Beschichtungsverfahren. Zur  
25 Herstellung solcher katalysatorbeschichteten Membranen („3-layer CCMs“) werden die Elektroden-schichten zumeist unter Verwendung einer Paste durch Drucken, Rakeln, Walzen oder Sprühen auf die Vorder- und Rückseite einer Polymerelektrolyt-Membran aufgebracht. Die pastenförmigen Zubereitungen werden im folgenden auch als Tinten oder Katalysatortinten bezeichnet. Sie enthalten neben dem Katalysator in der Regel ein  
30 protonenleitendes Material, verschiedene Lösungsmittel sowie gegebenenfalls feinverteilte hydrophobe Materialien, Additive und Porenbildner.

Die Kommerzialisierung der PEM-Brennstoffzellentechnologie erfordert großtechnische Produktionsverfahren für katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs) und Membran-Elektrodeneinheiten (MEEs), damit diese in hoher Stückzahl für mobile,

stationäre und portable Anwendungen verfügbar sind. Nachfolgende Druckschriften sollen den Stand der Technik auf diesem Gebiet verdeutlichen.

5 In der WO 97/23919 wird ein Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten beschrieben, wobei das Verbinden der Polymerelektrolyt-Membran, der Elektrodenschichten und der Gasverteilersubstrate kontinuierlich in einem Walzverfahren durchgeführt wird. Dieses Verfahren bezieht sich auf die Herstellung von fünf-  
10 flagigen MEEs, eine Beschichtung der Ionomermembran ist (CCM-Herstellung) nicht erwähnt.

10 Aus der EP 1 198 021 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von fünf-  
lagigen MEEs bekannt, bei dem während des Aufbringens der Katalysatorschicht die jeweils gegenüberliegende Seite der Membran gestützt wird. Im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren wird die jeweils gegenüberliegende Seite der Membran beim Druckprozess durch ein bandförmiges Gasverteilersubstrat (nicht durch eine temporär angebrachte Folie) gestützt. Das bandförmige Gasverteilersubstrat verbleibt  
15 dann als Komponente in der fünf-  
lagigen MEE.

In der EP 1 037 295 wird ein kontinuierliches Verfahren zum selektiven Aufbringen von Elektrodenschichten auf eine bandförmige Ionomermembran beschrieben, bei dem Vorder- und Rückseite der Membran bedruckt werden. Die Membran muß dabei einen bestimmten Wassergehalt (von 2 bis 20 Gew.%) aufweisen. Bedingt durch die Quellung  
20 und Dimensionsänderung der Membran während des Beschichtungsprozesses ist die Positioniergenauigkeit zwischen Vorder- und Rückseitendruck, besonders bei dünnen Membranen (unter 50 µm Dicke) kritisch.

Die US 6,074,692 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Beschichtung einer Ionomermembran. Die Membran wird dabei in einem organischen Lösungsmittel  
25 vorgequollen, anschließend beschichtet und dann während des Trocknungsprozesses mit Klammern am Schrumpfen gehindert.

Die WO 02/43171 schlägt ein flexographisches Druckverfahren vor, bei dem eine dünne Schicht Katalysator von einer trommelförmigen Druckvorrichtung auf die Membran übertragen wird. Durch das Aufbringen zahlreicher sehr dünner Schichten  
30 versucht man, das Quellen der Membran zu reduzieren.

Auch die JP 2001 160 405 offenbart einen Prozess zur Herstellung von katalysatorbeschichteten Ionomermembranen. Dabei wird die Membran auf einer Trägerfolie befestigt, die nach der Beschichtung der Vorderseite und der Trocknung entfernt wird. Vor der Beschichtung der Rückseite wird die Membran auf einer weiteren Träger-

substrat befestigt. Als Trägersubstrat werden Folien aus Polyester oder Teflon, aber auch Glasplatten vorgeschlagen. Die Handhabung der Membran bei der Beschichtung von Vorder- und Rückseite erfolgt in ungestützter Form, das Verfahren ist nicht kontinuierlich und damit für die Serienfertigung von katalysatorbeschichteten Membranen nicht geeignet.

Die großtechnische Herstellung von dreilagigen, katalysatorbeschichteten Ionomermembranen (CCMs) bereitet nach wie vor Probleme, die auch durch die bisher beschriebenen Maßnahmen noch nicht zufriedenstellend gelöst sind. Insbesondere das Quellen der Membran bei der Beschichtung mit lösungsmittelhaltigen Tinten, die Schrumpfung bei den nachfolgenden Trocknungsschritten sowie die große Empfindlichkeit der Membranen bei Handhabung und Verarbeitung stellen große Herausforderungen an ein geeignetes kontinuierliches Fertigungsverfahren dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von katalysatorbeschichteten Polymerelektrolytmembranen anzugeben, das die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 und eine entsprechende Vorrichtung gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen werden in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Ansprüche beziehen sich auf die Verwendung der gemäß dem Verfahren hergestellten katalysatorbeschichteten Polymerelektrolytmembranen zur Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten für elektrochemische Vorrichtungen, beispielsweise Brennstoffzellen oder Elektrolyseure.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus mehreren Schritten und ist dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) die Vorderseite einer bandförmigen, auf der Rückseite mit einer ersten Stützfolie versehenen Polymerelektrolytmembran mit einer Katalysatortinte beschichtet und bei erhöhter Temperatur getrocknet wird,
- (b) eine zweite Stützfolie auf der Vorderseite der Polymerelektrolytmembran angebracht wird,
- (c) die erste Stützfolie von der Rückseite der Polymerelektrolytmembran entfernt wird,
- (d) anschließend die Rückseite der Polymerelektrolytmembran mit einer Katalysatortinte beschichtet und bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

- Die zweite Stützfolie auf der Vorderseite der Membran kann bei Bedarf sofort oder aber erst im Laufe von weiteren Verarbeitungsschritten entfernt werden. Weitere Verarbeitungsschritte umfassen beispielsweise die Nachbehandlung der CCM in einem Wasserbad, das Zusammenfügen der CCM mit Gasverteilerschichten (GDLs) zu fünf-  
5 flagigen MEEs oder aber das Verbinden der CCM mit Schutzfilmen und/oder Dichtungskomponenten. Generell kann die zweite Stützfolie, wenn eine bessere Handhabung im Prozess das erfordert, auf der Polymerelektrolytmembran verbleiben und erst beim abschließenden Zusammenbau der MEE bzw. des Brennstoffzellen-Stacks entfernt werden.
- 10 Vorzugsweise werden bandförmige Ionomermembranen verwendet, die im Anlieferzustand auf der Rückseite bereits mit einer ersten Stützfolie ausgerüstet sind. Solche Produkte sind mittlerweile von verschiedenen Membranherstellern erhältlich. Soll eine ungestützte bandförmige Membran im erfindungsgemäßen Prozess eingesetzt werden, so wird diese in einem vorgelagerten Verfahrensschritt durch einen einfachen  
15 Laminierprozess auf der Rückseite mit einer ersten Stützfolie versehen.

- In der ersten Verfahrensstufe (a) wird die so gestützte Membran auf der Vorderseite mit einer Katalysatortinte beschichtet. Nach der Trocknung der Katalysatortinte wird im zweiten Schritt (b) auf der Vorderseite der beschichteten Membran eine zweite Stützfolie angebracht und anschließend im dritten Schritt (c) die erste Stützfolie auf der  
20 Membranrückseite entfernt. Die Schritte (b) und (c) werden in der vorliegenden Anmeldung zusammenfassend auch als „Umlamination“ bezeichnet.

In einer abschließenden Verfahrensstufe (d) wird die Rückseite der Membran beschichtet und anschließend getrocknet.

- Die zweite Stützfolie auf der Vorderseite der Membran kann, wie bereits ausgeführt,  
25 nach Bedarf sofort oder aber im Laufe von späteren Verarbeitungsschritten entfernt werden.

Der erfindungsgemäße Verfahrensablauf ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

- Ein Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der kontinuierliche Verfahrensablauf unter Verwendung von bandförmigen Substraten. Sowohl die Polymer-  
30 elektrolytmembran als auch die Stützfolien können in Bandform eingesetzt werden.

Ein weiteres Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Anbringen einer zweiten Stützfolie auf der Vorderseite der Membran vor der rückseitigen zweiten Beschichtung. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Anbringen der

zweiten Stützfolie dabei vor dem Entfernen (Delaminieren) der ersten Stützfolie. Dadurch werden Probleme bei der Delamination der ersten Stützfolie (beispielsweise durch Spannungen, Faltenbildung, Durchhängen etc) vermieden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird erreicht, dass die Membran in allen Stufen des  
5 Verfahrens mit mindestens einer Stützfolie verbunden ist (d.h. in gestützter Form vorliegt) und somit wirtschaftlich und rationell (d.h. in hoher Geschwindigkeit und hoher Qualität) verarbeitet werden kann. Man erhält glatte, faltenfrei und passergenau beschichtete Polymerelektrolytmembranen.

10 In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen gelochte bzw. perforierte Folien als Stützfolie zum Einsatz. Die verwendete Perforations- und Lochungstechnik hat dabei Einfluß auf die Laminiereigenschaften der Stützfolie. Es können Punkt- und Schlitzlochungen verwendet werden, welche mittels Stanzen, Lochen, Heissnadel- oder Flammperforationsverfahren, aber auch elektro-  
15 statisch erzeugt werden können. Typische Lochbilder sind 5 bis 20 Löcher pro Quadratcentimeter (cm<sup>2</sup>) Folie, wobei die Löcher einen Durchmesser im Bereich von ca. 0,2 mm bis 3 mm besitzen können. Unter der Bezeichnung „Löcher“ werden aber auch alle anderen, beispielsweise nicht runden Ausstanzungen oder Aussparungen in der Stützfolie verstanden.

20 Es hat sich gezeigt, dass bei Verwendung einer perforierten Stützfolie die Membran wesentlich geringere Verzugserscheinungen und/oder Faltenbildung zeigt. Offenbar wird durch die Löcher bzw. Öffnungen der perforierten Stützfolie beim Trocknungsprozess nach der Beschichtung das Lösungsmittel besser entfernt. Die gelochte Stützfolie erlaubt darüberhinaus, dass sich die Membran nach der Beschichtung einer Seite aufgrund des eingebrachten Lösungsmittels etwas aufquellen und im an-  
25 schließenden Trocknungsprozess wieder zusammenziehen kann. Vor allem bei größeren Druckformaten (d.h. CCMs mit aktiver Fläche größer 200 cm<sup>2</sup>) und bei ganzflächigem Druck, sowie bei der Verwendung von dünnen Ionomermembranen (unter 50 µm Dicke) wirkt sich diese Maßnahme vorteilhaft aus.

30 Zum Anbringen der Stützfolien auf der Polymerelektrolytmembran kommen kontinuierliche Laminierverfahren unter Verwendung von Walzen oder Pressen in einem weiten Temperatur- bzw. Druckbereich zum Einsatz. Je nach Materialkombination der zu verbindenden Folien ist zum Laminieren der Stützfolie kein Hilfsstoff erforderlich, da die Adhäsionskräfte zwischen Stützfolie und Membran schon für ausreichende Verbindung sorgen. Sollte jedoch für bestimmte Material-  
35 kombinationen eine verbesserte Haftung zwischen Stützfolie und Membran wünschenswert sein, können sogenannte Haftvermittler im Randbereich der



beschichteten Membranseite eingesetzt werden. Dabei können zum Beispiel Flüssigklebstoffe oder Klebebänder verwendet werden. Die Laminierbedingungen werden entsprechend angepasst. Auch das Verfahren der Heissnadelperforation kann zur Haftungsverbesserung herangezogen werden. Dabei wird die zu befestigende

5 Stützfolie mit der Membran am Einstichbereich der Heissnadel miteinander verschmolzen und eine gute Adhäsion hergestellt.

Als Stützfolie für Vorder- und Rückseite eignen sich Folien aus Polyester, Polyethylen, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat, Polyamid, Polyimid, Polyurethan oder aus vergleichbaren Folienmaterialien.

10 Es können darüberhinaus auch Verbundfolien, beispielsweise aus Polyester/Polyethylen, Polyamid/Polyethylen, Polyamid/Polyester, Polyester/Papier, Polyethylen/Aluminium usw. verwendet werden. Weiterhin sind auch Metallfolien und Papierfolien einsetzbar. Die verwendeten Folienwerkstoffe haben eine Materialstärke von 10 bis 250 µm. Die Bahnbreite geht bis max. 750 mm. Als Materialien für die

15 zweite Stützfolie können grundsätzlich dieselben Folien verwendet werden, die als erste Stützfolie zum Einsatz kommen.

Geeignete Anlagen zur kontinuierlichen Bearbeitung, Beschichtung und Laminierung von bandförmigen Folien im Rolle-zu-Rolle-Prozess sind dem Fachmann bekannt. Die Beschichtung der Vorder- und Rückseite der Membran kann durch verschiedene

20 Verfahren erfolgen. Beispiele sind unter anderem Siebdruck, Schablonendruck, Rasterdruck, Offsetdruck, Transferdruck, Rakeln, oder Sprühen. Mit dem Verfahren können Polymerelektrolytmembranen aus polymeren, perfluorierten Sulfonsäure-Verbindungen, dotierten Polybenzimidazolen, Polyetherketonen oder Polysulfonen in der Säureform oder in der Alkaliform verarbeitet werden. Auch Compositmembranen

25 und keramische Membranen sind einsetzbar.

Geeignete kontinuierliche Trocknungsverfahren sind unter anderem Heißlufttrocknung, Infrarot-Trocknung, Mikrowellentrocknung, Plasmaverfahren und/oder Kombinationen aus diesen Verfahren. Das Trocknungsprofil (Temperatur und Zeit) wird prozessspezifisch gewählt. Geeignete Temperaturen liegen zwischen 20 und 150°C, geeignete

30 Trocknungszeiten bei 1 bis 30 Minuten.

Die Elektrodenschichten auf den beiden Seiten der Membran können voneinander verschieden sein. Sie können aus unterschiedlichen Katalysatortinten aufgebaut sein und unterschiedliche Katalysatoranteile und Edelmetallbeladungen (mg Pt/cm<sup>2</sup>) besitzen. In den Tinten können unterschiedliche Elektrokatalysatoren (z.B. edelmetallhaltige oder

35 unedelmetallhaltige Trägerkatalysatoren, Pt- oder PtRu-Katalysatoren sowie unge-

trägere Mohre) zum Einsatz kommen, je nachdem für welche Brennstoffzellen die CCMs bzw. MEEs eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

**Beispiel 1:**

- 5 Für die Anfertigung einer Membran-Elektrodeneinheit gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Katalysatorfarbe mit folgender Zusammensetzung verwendet:

**Zusammensetzung der Katalysatorfarbe (Anode und Kathode):**

15,0 g	Pt-Trägerkatalysator (40 Gew.-% Pt auf Ruß, Fa. OMG)
44,0 g	Nafion®-Lösung (11,4 Gew.-% in Wasser)
41,0 g	Propylenglykol
<hr/>	
100,0 g	

- Ein 30 cm breites und 50 m langes Band einer Polymerelektrolytmembran (Nafion® 112, Fa. DuPont; H<sup>+</sup>-Form, 50 µm Dicke), die auf einer Seite durch eine auflaminierte
- 10 Folie aus Polyester (50 µm Dicke) gestützt ist, wird in einer kontinuierlichen, von Rolle zu Rolle laufenden Beschichtungsanlage (Aufbau wie in EP 1 037295 beschrieben) zunächst auf der Vorderseite mit der Katalysatorfarbe im Siebdruckverfahren beschichtet. Die Fläche der Beschichtung beträgt 225 cm<sup>2</sup> (Abmessungen der aktiven Fläche: 15 x 15 cm). Nach dem Druck wird die beschichtete Membran in einem kontinuierlichen
- 15 Banddurchlauftrockner mit Heißluft getrocknet und mit einem Aufwickler aufgerollt.

- Nach der Beschichtung der ersten Seite wird eine zweite, perforierte Stützfolie (Polyester, 12 Löcher/cm<sup>2</sup>, Lochdurchmesser 0,5 mm) auf die bereits beschichtete Vorderseite auflaminiert. Die beschichtete Membran wird dazu einer Laminiereinheit (bestehend aus einer Rolle zu Rolle-Laminiermaschine mit Auf- und Abwickeleinheit,
- 20 Antriebsrollen, Walzen etc.) faltenfrei zugeführt und positioniert. Parallel hierzu erfolgt die passergenaue Zuführung der zweiten Stützfolie. Das Verbinden der zweiten Stützfolie mit der Membran erfolgt über eine temperierte Walze. Anschließend wird die erste Stützfolie von der Membran delaminiert und aufgewickelt.

- Nach der Umlaminierung erfolgt die passergenaue Rückseitenbeschichtung der
- 25 gestützten Membran mit der gleichen Katalysatorfarbe in einem Einfachdruck. Das Trocknungsprofil wird auf eine Maximaltemperatur von 75°C und eine Gesamttrocknungszeit von 5 min eingestellt.

Anschließend wird die perforierte zweite Stützfolie durch Delaminieren entfernt, die katalysatorbeschichtete bandförmige Membran (CCM) in 80°C warmem vollentsalzten Wasser (VE-Wasser) gewässert, anschließend getrocknet und aufgewickelt. Die so hergestellten CCMs weisen in ihrer aktiven Fläche eine Gesamtplatinbeladung von 0,6 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf (0,2 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf der Anode, 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf der Kathode).

Zur elektrochemischen Prüfung wird aus einer beschichteten Membranfläche eine aktive Fläche von 7 x 7 cm (50 cm<sup>2</sup>) herausgeschnitten und diese CCM zu einer 5-lagigen Membranelektroden-Einheit (MEE) verarbeitet. Hierzu bringt man auf beiden Seiten der CCM hydrophobiertes Kohlefaserpapier (Typ Toray TGPH-060; Dicke 200 µm) an, verbindet das Gebilde durch Heisspressen und baut die so hergestellte MEE in eine PEMFC-Einzelzelle ein.

Bei den Leistungstests wird als Anodengas Wasserstoff (H<sub>2</sub>), als Kathodengas Luft eingesetzt. Die Zelltemperatur beträgt 75°C. Die Anoden- und Kathodenbefeuchtung wird bei 75°C vorgenommen. Der Druck der Arbeitsgase ist 1,5 bar (absolut). Die gemessene Zellspannung der MEE beträgt 720 mV bei einer Stromdichte von 600 mA/cm<sup>2</sup>. Dies entspricht einer Leistung von etwa 0,43 W/cm<sup>2</sup>.

### Beispiel 2:

Es wird eine MEE zur Verwendung in einer Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) hergestellt. Als Membran kommt eine extrudierte Ionormembran mit 87,5 µm Dicke in Bandform zum Einsatz, die zunächst auf eine erste Stützfolie aus Polyester auflaminiert wird. Die Polymerelektrolyt-Membran wird dann auf der Vorderseite mit einer Anodentinte beschichtet, die folgende Zusammensetzung besitzt:

#### Zusammensetzung der Anodentinte:

15,0 g	PtRu-Trägerkatalysator (60 Gew.-% PtRu auf Ruß; Katalysator entsprechend US 6,007,934)
60,0 g	Nafion®-Lösung (10 Gew.-% in Wasser)
15,0 g	Wasser (vollentsalzt)
10,0 g	Propylenglykol
100,0 g	

Das Druckformat beträgt 7 x 7 cm (aktive Fläche 50 cm<sup>2</sup>). Nach dem Druck wird die beschichtete Membran in einem kontinuierlichen Banddurchlauftrockner mit Heißluft getrocknet und mit einem Aufwickler aufgerollt.

5 Nach der Beschichtung der ersten Seite wird eine zweite perforierte Stützfolie (Polyester, 12 Löcher/cm<sup>2</sup>, Lochdurchmesser 0,5 mm) auf die bereits beschichtete Vorderseite auflaminiert. Die beschichtete Membran wird dazu einer Laminiereinheit faltenfrei zugeführt und positioniert. Parallel hierzu erfolgt die passergenaue Zuführung der zweiten Stützfolie. Das Verbinden der zweiten Stützfolie mit der Membran erfolgt über eine temperierte Walze. Anschließend wird die erste Stützfolie von der Membran  
10 delaminiert und aufgewickelt.

Die Rückseitenbeschichtung der gestützten Membran wird mit der Pt-Katalysatorfarbe aus Beispiel 1 in einem Einfachdruck ausgeführt. Das Trocknungsprofil wird auf eine Maximaltemperatur von 75°C und eine Gesamttrocknungszeit von 5 min eingestellt. Anschließend wird die bandförmige katalysatorbeschichtete Membran (CCM) mit der  
15 perforierten Stützfolie in 80°C warmem vollentsalzten Wasser (VE-Wasser) gewässert, getrocknet und sodann aufgewickelt. Die Edelmetallbeladung der katalysatorbeschichteten Membran beträgt 1 mg PtRu/cm<sup>2</sup> auf der Anode sowie 0,6 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf der Kathode.

20 Zur Herstellung von 5-lagigen MEEs entfernt man die perforierte zweite Stützfolie, vereinzelt die CCMs und bringt jeweils zwei Gasverteilersubstrate (bestehend aus hydrophobiertem Kohlefaserpapier) auf den Vorder- und Rückseiten der CCMs an. Anschließend stellt man den Verbund durch Heißpressen bei 140°C und einem Druck von 60 bar her.

25 Diese MEEs werden in einem DMFC-Brennstoffzellen-Prüfstand untersucht, wobei die aktive Zellfläche 50 cm<sup>2</sup> beträgt. Als Kathodengas wird Luft eingesetzt. Es ergibt sich eine mittlere maximale Leistungsdichte von 65 mW/cm<sup>2</sup> (2-molare MeOH Lösung, Zelltemperatur 60°C).

27. Juni 2003

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer dreilagigen, auf Vorder- und Rückseite mit Katalysator beschichteten Polymerelektrolytmembran unter Verwendung von katalysatorhaltigen Tinten,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerelektrolytmembran in allen Verfahrensstufen mit mindestens einer Stützfolie verbunden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich betrieben wird und sowohl die Polymerelektrolytmembran als auch die mindestens eine Stützfolie in Bandform vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Beschichtung der Vorderseite der mit einer ersten Stützfolie auf der Rückseite verbundenen Polymerelektrolytmembran eine zweite Stützfolie auf der Vorderseite der Polymerelektrolytmembran angebracht, die erste Stützfolie von der Rückseite der Polymerelektrolytmembran entfernt und anschließend die Beschichtung der Rückseite der Polymerelektrolytmembran durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Stützfolie durch Laminieren im Randbereich der mit Katalysator beschichteten Polymerelektrolytmembran befestigt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Stützfolie perforiert ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerelektrolytmembran aus polymeren, perfluorierten Sulfonsäure-Verbindungen, dotierten Polybenzimidazolen, Polyetherketonen, Polysulfonen

oder anderen protonenleitenden Materialien besteht und eine Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
5 die mindestens eine Stützfolie aus Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polytetrafluorethylen, Polyurethan, Polyamid, Polyimid, Papier oder vergleichbaren Materialien besteht und eine Dicke von 10 bis 250  $\mu\text{m}$  aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß als Beschichtungsverfahren Siebdruck, Offset-Druck, Schablonendruck, Rasterdruck, Rakeln oder Sprühen verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
umfassend die Schritte  
15 (a) Beschichten der auf der Rückseite mit einer ersten Stützfolie versehenen Polymerelektrolytmembran mit einer katalysatorhaltigen Schicht und Trocknung,  
(b) Anbringen einer zweiten Stützfolie auf der Vorderseite der Polymerelektrolytmembran,  
(c) Entfernen der ersten Stützfolie von der Rückseite der Polymerelektrolytmembran,  
20 (d) Beschichten der Rückseite der Polymerelektrolytmembran mit einer katalysatorhaltigen Schicht und Trocknung.
10. Verfahren nach Anspruch 9, weiterhin umfassend  
25 das Anbringen einer ersten Stützfolie auf der Rückseite einer ungestützten Polymerelektrolytmembran.
11. Verfahren nach Anspruch 9, weiterhin umfassend  
die Entfernung der zweiten Stützfolie nach der Beschichtung der Rückseite der Polymerelektrolytmembran.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 9, weiterhin umfassend  
die Verwendung eines Haftvermittlers zwischen Stützfolie und Polymerelektrolytmembran.

13. Verfahren nach Anspruch 9, weiterhin umfassend  
eine Nachbehandlung der beschichteten Polymerelektrolytmembran in Wasser bei  
Temperaturen zwischen 20 und 95°C .
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Trocknung der Katalysatorschichten mit Hilfe von Heißluft, Infrarot,  
Mikrowelle, Plasma oder mit Kombinationen davon erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Trocknungstemperatur zwischen 20 und 150°C und die Trocknungsdauer  
zwischen 1 und 30 Minuten liegt.
16. Dreilagige, auf Vorder- und Rückseite mit Katalysator beschichtete Polymer-  
elektrolytmembran mit einer Stützfolie auf der Vorderseite, erhältlich durch das  
Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8.
17. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten  
beschichteten Polymerelektrolytmembran in Membran-Elektroden-Einheiten für  
elektrochemische Vorrichtungen.
18. Vorrichtung zur Herstellung einer dreilagigen, auf Vorder- und Rückseite mit  
Katalysator beschichteten Polymerelektrolytmembran unter Verwendung von  
katalysatorhaltigen Tinten, insbesondere zur Durchführung eines Verfahren nach  
einem der Ansprüche 1 bis 15, mit:  
einer Einrichtung zum Stützen der Polymerelektrolyt-Membran in allen  
Verfahrensstufen mit mindestens einer Stützfolie.

EPO - Munich  
55

27. Juni 2003

5

**Zusammenfassung**

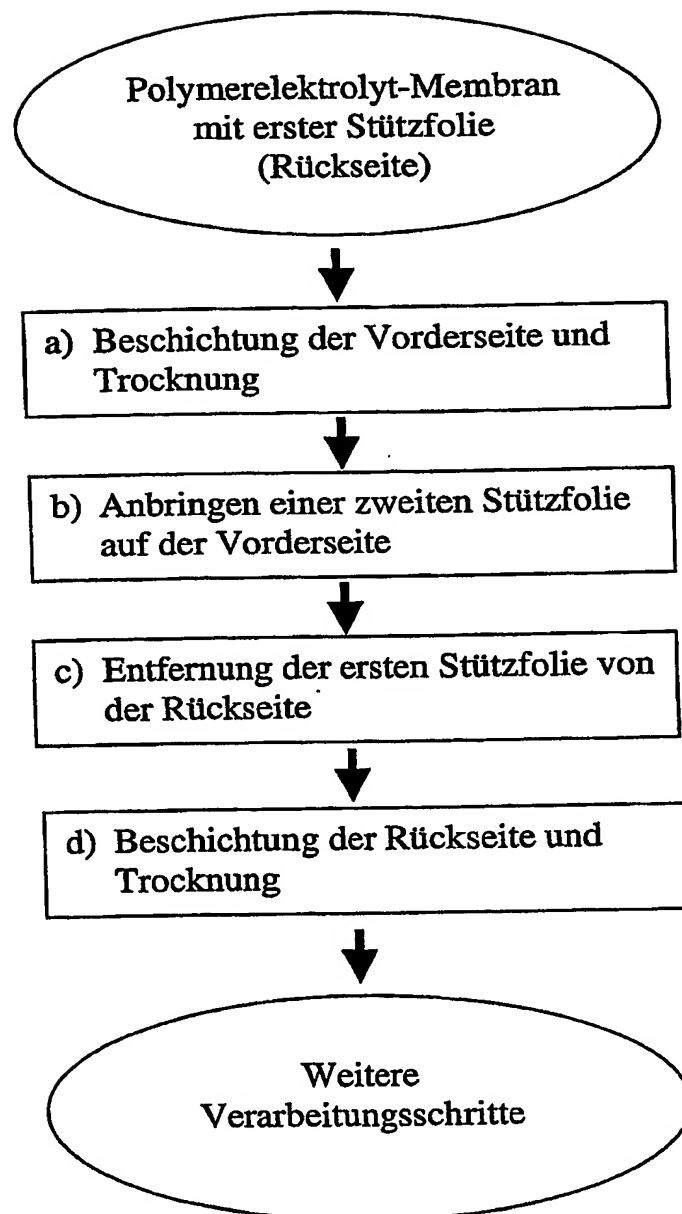
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer katalysatorbeschichteten Polymerelektrolytmembran für elektrochemische Vorrichtungen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Polymerelektrolytmembran verwendet wird, die auf der Rückseite mit einer ersten Stützfolie verbunden ist. Nach der Beschichtung der Vorderseite wird eine zweite Stützfolie auf der Vorderseite angebracht, die erste Stützfolie entfernt und anschließend die zweite Katalysatorschicht auf die Rückseite aufgebracht. Bei dem Verfahren ist die Membran bei allen Beschichtungsstufen mit mindestens einer Stützfolie verbunden. Man erhält glatte, faltenfrei beschichtete Membranen in einem kontinuierlichen Prozess mit hoher Produktionsgeschwindigkeit.
- 10
- 15 Die dreilagige katalysatorbeschichtete Membran findet Verwendung in elektrochemischen Vorrichtungen wie PEM-Brennstoffzellen, Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) oder Elektrolyseuren.

20

25



EPO - Munich  
55  
27. Juni 2003



**Figur 1**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**